

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-25493

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)1月29日

B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24

A

7215-5D  
8305-2H

B 41 M 5/26

Y

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全21頁)

⑭ 発明の名称 光記録媒体

⑰ 特 願 平2-131010

⑱ 出 願 平2(1990)5月21日

⑲ 発 明 者 南 波 憲 良 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 井 上 鉄 司 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 北 川 寿 美 子 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 新 海 正 博 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 石井 陽一 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に色素を含有する記録層を有し、この記録層上に密着して反射層を積層して構成され、

記録光を前記記録層に照射してビット部を形成し、再生光により再生を行なう光記録媒体であって、

前記記録層が、シアニン色素カチオンと、ビスフェニレンジチオール銅錯体のアニオンとのイオン結合体を含有することを特徴とする光記録媒体。

(2) 基板側から再生光を照射したとき、未記録部分の反射率が60%以上であり、記録部分の反射率が未記録部分の反射率の60%以下である請求項1に記載の光記録媒体。

(3) 記録光および再生光の波長における前記記録層の消費係数 $k$ が0.03~0.25であり、記録光および再生光の波長における前記記録層の屈折率 $n$ が1.8~4.0である請求項2に記載の光記録媒体。

(4) 記録光および再生光の波長が600~900nmである請求項1ないし3のいずれかに記載の光記録媒体。

(5) 前記ビット部の前記基板と前記記録層の界面部には、記録層材質の分解物を含有し、かつ基板材質を実質的に含有しない層が存在している請求項1ないし4のいずれかに記載の光記録媒体。

(6) 前記ビット部には、空隙が形成されている請求項5に記載の光記録媒体。

(7) 前記イオン結合体を2種以上含有する請求項1ないし6のいずれかに記載の光記録媒体。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は、光記録媒体、特にコンパクトディスク対応のライト・ワンス型の光記録ディスクに関する。

## &lt;従来の技術&gt;

コンパクトディスク（以下、CDと略称する）規格に対応して追記ないし記録を行なうことのできる光記録ディスクが提案されている（日経エレクトロニクス1989年1月23日号、No. 465、P107、社団法人近畿化学協会機能性色素部会、1989年3月3日、大阪科学技術センター、SPIE vol 1078 Optical Data Storage Topical Meeting, 801989等）。

このものは、透明樹脂基板上に、色素層、Au反射層および保護膜をこの順に設層して形成される。すなわち、反射層を色素層に密着

本発明者らは、この再生劣化を防止して、耐光性を向上するために、色素カチオンと、一重項酸素クエンチャーとしての遷移金属錯体のアニオンとのイオン結合体を用いる旨を提案している（特開昭60-159087号、同60-162691号、同60-203488号、同60-163243号）。

このような結合体は、色素カチオンとクエンチャーアニオンとが1対1で存在している。

一方、カチオン型の色素とクエンチャーとを混合して記録層とするときには、色素カチオンと、クエンチャーイオンと、それぞれの対イオンとの4種のイオンが、色素とクエンチャーの混合比に応じて存在する。

従って、結合体を用いるときには、色素およびクエンチャーのそれぞれの対イオンが存在しないので、混合系と比較して、再生劣化がより一層減少し、耐光性が向上するものである。

また、結合体は、高い明確な融点をもつものが多いが、混合系では、融点が低下し、軟化点

して設けるものである。

従来は、色素層にビットを形成するために色素層上に空気層を設けていたが、この提案では、反射層を色素層に密着して設ける密着型であるので、CD規格のディスク全厚1.2mmの構成が可能となっている。

## &lt;発明が解決しようとする課題&gt;

このような反射層と色素を含有する記録層とを密着して設ける密着型の媒体の場合には、特に、記録層の記録光および再生光波長での消費係数 $k$ および屈折率 $n$ が、それぞれ、0.03~0.25および1.8~4.0の所定の値をもち、未記録部での反射率が60%以上、特に70%以上なければならない。

ところで、色素層を記録層として用いる場合、光吸収色素の耐光性が低く、特に、くり返し再生を行なうと色素がフォトンモードの劣化を受け、これにより再生劣化が生じることが知られている。

がブロードとなり、熱安定性が低下する。

このため、ヒートモードの再生劣化も減少し、保存性も向上する。

さらには、耐水性等も向上する。

しかし、通常のクエンチャーアニオンは、特に $k$ が大きい。このため、密着型の媒体に結合体を用いると、記録層の特に $k$ が増大してしまい、反射率が低下してしまうため良好な再生を行なうことができない。

このため、 $k$ を所定の値に制御しようとするには、 $k$ の低い他の光吸収性色素をさらに混合しなければならない、耐光性、熱安定性等が低下してしまう。

このように、密着型の媒体では、すぐれた耐光性等を示す結合体の特長を活かしきっていないのが実状である。

本発明の目的は、良好な記録および再生を行なうことができるとともに、十分な耐光性、耐熱性、耐水性を有する密着型の光記録媒体を提供することにある。

## &lt;課題を解決するための手段&gt;

このような目的は下記(1)～(7)の本発明によって達成される。

(1) 基板上に色素を含有する記録層を有し、この記録層上に密着して反射層を積層して構成され、

記録光を前記記録層に照射してビット部を形成し、再生光により再生を行なう光記録媒体であって、

前記記録層が、シアニン色素カチオンと、ビスフェニレンジチオール銅錯体のアニオンとのイオン結合体を含有することを特徴とする光記録媒体。

(2) 基板側から再生光を照射したとき、未記録部分の反射率が60%以上であり、記録部分の反射率が未記録部分の反射率の60%以下である上記(1)に記載の光記録媒体。

(3) 記録光および再生光の波長における前記記録層の消衰係数 $k$ が0.03～0.25であり、記録光および再生光の波長における前記

記録層の屈折率 $n$ が1.8～4.0である上記(2)に記載の光記録媒体。

(4) 記録光および再生光の波長が600～900nmである上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の光記録媒体。

(5) 前記ビット部の前記基板と前記記録層の界面部には、記録層材質の分解物を含有し、かつ基板材質を実質的に含有しない層が存在している上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の光記録媒体。

(6) 前記ビット部には、空隙が形成されている上記(5)に記載の光記録媒体。

(7) 前記イオン結合体を2種以上含有する上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の光記録媒体。

## &lt;作用&gt;

本発明で用いるクエンチャーのアニオン体は、記録・再生光波長において、0～0.01の低い $k$ をもつ。

このため、結合体の $k$ も所定の値とすることができ、良好な記録・再生を行なうことができるとともに、結合体本来の十分高い耐光性、耐熱性、耐水性等のすぐれた特長を発揮させることができる。

## &lt;具体的構成&gt;

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

第1図には、本発明の光記録媒体1の1例が示される。

この光記録媒体1は、基板2上に、色素を含有する記録層3を有し、記録層3に密着して、反射層4、保護膜5を形成した密着型のものである。

基板2は、記録光および再生光(600～900nm程度、特に700～800nm程度の半導体レーザー光、特に780nm)に対し、実質的に透明(好ましくは透過率80%以上)な樹脂あるいはガラスから形成される。これによ

り、基板裏面側からの記録および再生が可能となる。

基板2は、通常のサイズのディスク状であって、CDとして用いる場合、厚さは1.2mm程度、直径は80ないし120mm程度とする。

この場合、基板材質としては、樹脂を用いることが好ましく、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、アモルファスポリオレフィン、TPX等の各種熱可塑性樹脂が好適である。

なお、必要に応じ、基板2の外表面、内表面の少なくとも一方と、さらに必要に応じ、内・外周面に酸素遮断性の被膜を形成してもよい。

基板2の記録層3形成面には、トラッキング用のグループが形成されることが好ましい。

グループは、スパイラル状の連続型グループであることが好ましく、深さは250～1800Å、幅は0.3～1.1μm、特に0.4～0.6μm、ランド(隣り合うグループ同士の間の部分)幅は0.5～1.3μm、特に

1. 0 ~ 1. 2 μm であることが好ましい。

グループをこのような構成とすることにより、グループ部の反射レベルを下げることなく良好なトラッキング信号を得ることができる。

なお、グループには、アドレス信号用の凹凸を設けることもできる。

本発明では、基板がグループを有する場合、記録光はグループ内の記録層に照射されるよう構成されることが好ましい。すなわち、本発明の光記録媒体は、グループ記録の光記録媒体として用いられることが好ましい。グループ記録とすることにより、記録層の有効厚さを大きくすることができる。

また、基板 2 上に図示しない樹脂層を例えば 2 P 法により設層して、樹脂層にトラッキング用の溝やアドレス信号用の凹凸を設けてもよい。

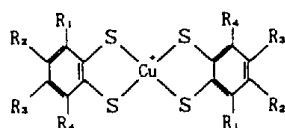
樹脂層を構成する樹脂材質に特に制限はなく、いわゆる 2 P 法に用いられる公知の樹脂か

による再生が困難となる傾向にある。また、 $n > 4.0$  とするためには、原料色素の入手が難しい。

用いる結合体は、色素カチオンと、一重項酸素クエンチャーアニオンとのイオン結合体である。

用いる一重項酸素クエンチャーのアニオンは、ビスフェニレンジチオール銅錯体のアニオンであり、特に下記式 [I] で表わされるものの 1 種以上が好適である。

式 [I]



上記 [I] において、 $R_1 \sim R_4$  は、それぞれ、水素原子、好ましくは炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、ハロゲン原子またはアミノ基もしくは炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基等によって置換されたアミノ基であることが好ましい。

ら適宜に選択すればよいが、通常、放射線硬化型化合物が用いられる。

記録層 3 は、後述の結合体を含有する。

記録層 3 の記録光および再生光波長における消衰係数（複素屈折率の虚部） $k$  は、0.03 ~ 0.25 であることが好ましい。

$k$  が 0.03 未満となると記録層の吸収率が低下し、通常の記録パワーで記録を行なうことが困難である。

また、 $k$  が 0.25 をこえると、反射率が 60% を下回ってしまい、CD 規格による再生を行なうことが困難である。

この場合、 $k$  が 0.04 ~ 0.20、特に 0.05 ~ 0.15、さらには 0.05 ~ 0.12 であると、きわめて好ましい結果をうる。

また、屈折率（複素屈折率の実部） $n$  は、1.8 ~ 4.0、より好ましくは、2.2 ~ 3.3 であることが好ましい。

$n < 1.8$  では反射率が低下し、CD 規格

これらクエンチャーアニオンは、通常、4 級アンモニウムイオン等のカチオンを対イオンとして存在している。そして、このようなクエンチャーは常法に従い容易に合成することができる。

以下に、式 [I] で表わされるクエンチャーアニオンを有するアニオン型クエンチャーの具体例を挙げる。

なお、下記において、 $R_1 \sim R_4$  のうちのいずれかが H であるときには、表示しないものとする。

No.	$R_1 \sim R_4$	対カチオン	m
Q1	4-(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	N <sup>+</sup> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	1
Q2	4-(n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> )	N <sup>+</sup> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	1
Q3	-	N <sup>+</sup> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	1
Q4	4-CH <sub>3</sub>	N <sup>+</sup> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	1
Q5	3,4,6-トリクロロ	N <sup>+</sup> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	1
Q6	4-N(CH <sub>3</sub> )	N <sup>+</sup> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	1
Q7	3,4-ジクロロ	N <sup>+</sup> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	1

このようなクエンチャーの単層膜は、記録・

再生光波長にて、0～0.01程度のkを示す。

また、通常nは、1.5程度以上である。

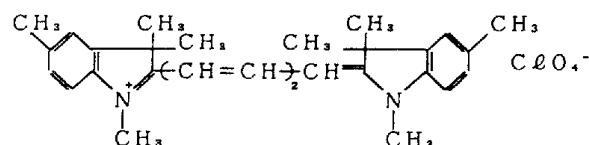
本発明の結合体に用いる光吸収性のカチオン型の色素としては、吸収極大が600～900nm、好ましくは600～800nm、より好ましくは650～750nmのカチオン型の色素であれば、他に特に制限はないが、シアニン系、ピリリウムないしチアピリリウム塩系、アズレニウム系等の1種ないし2種以上が好ましい。

これらのうちでは、シアニン色素、特に、インドレニン環やベンゾインドレニン環を有するシアニン色素であることが好ましい。

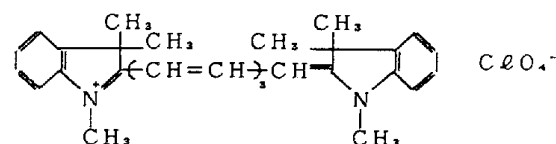
これら色素カチオンとしては、特開昭60-159087号、同60-162691号、同60-203488号、同60-163243号に開示されているものはいずれも使用可能である。

以下に、特に好適な色素カチオンを有する色素の具体例を挙げる。

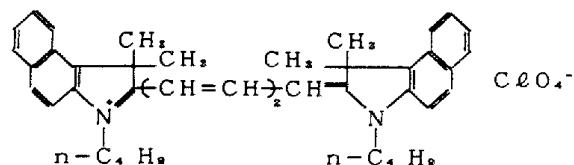
D 1



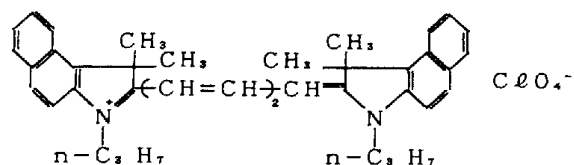
D 2



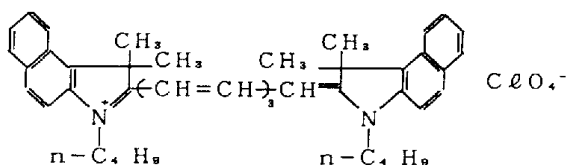
D 3



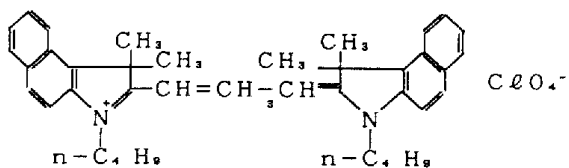
D 4



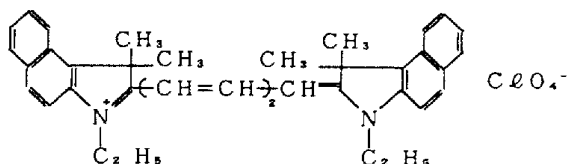
D 5



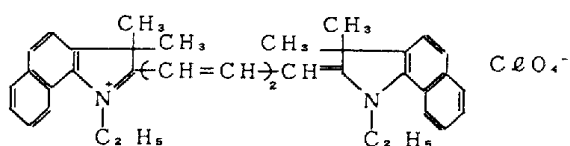
D 6



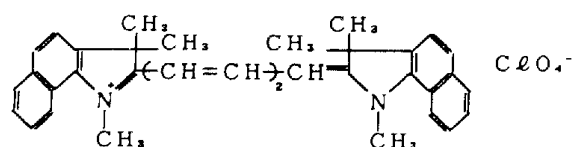
D 7



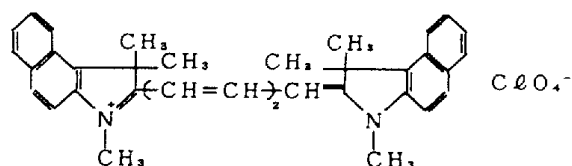
D 8



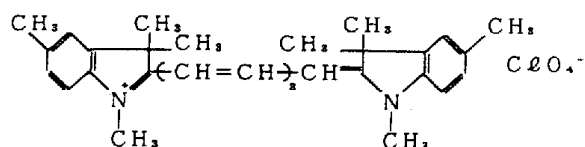
D 9



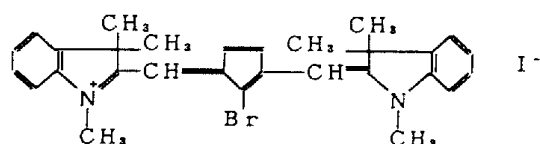
D 10



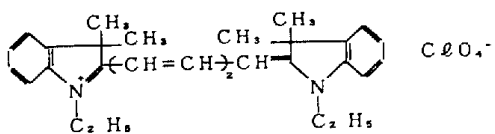
D 11



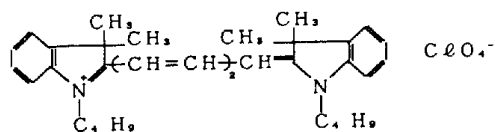
D 12



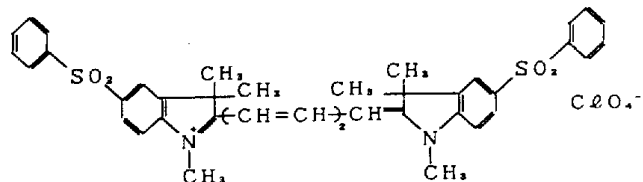
D 1 3



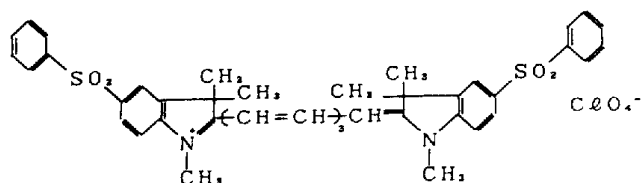
D 1 4



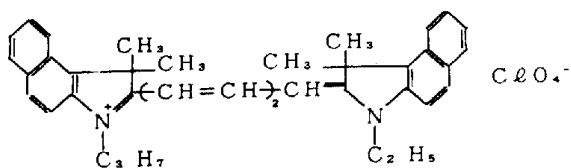
D 1 5



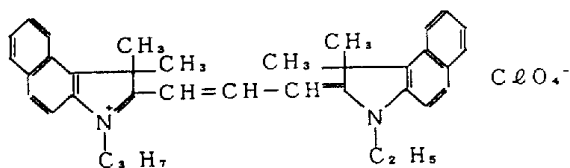
D 1 6



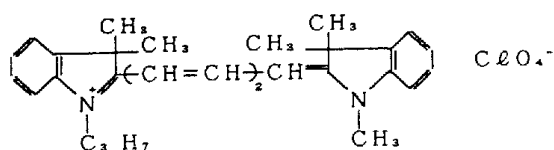
D 2 1



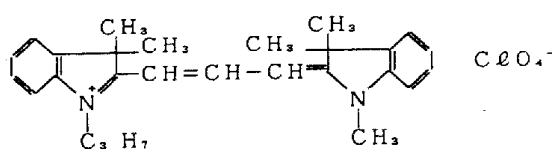
D 2 2



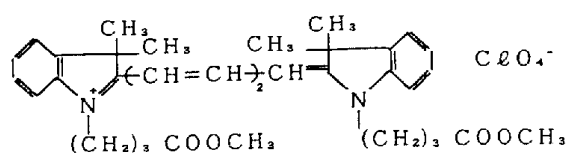
D 2 3



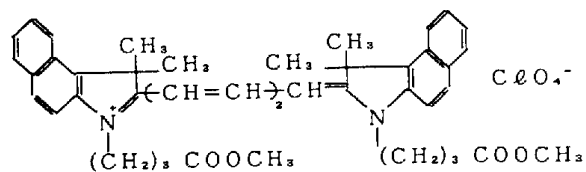
D 2 4



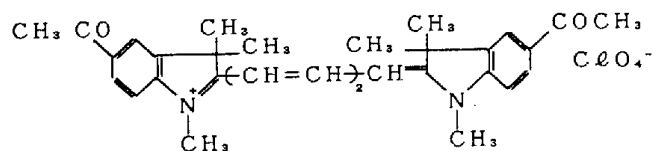
D 1 7



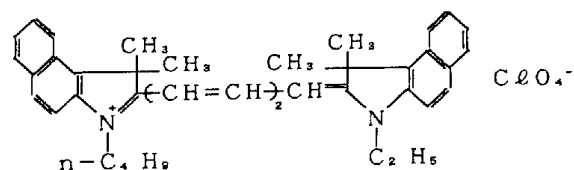
D 1 8



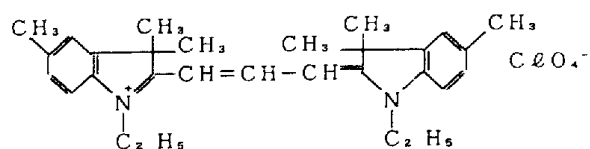
D 1 9



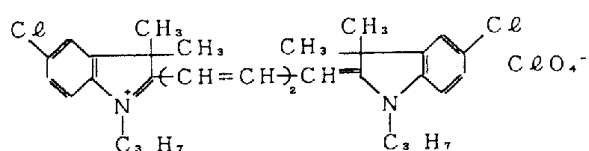
D 2 0



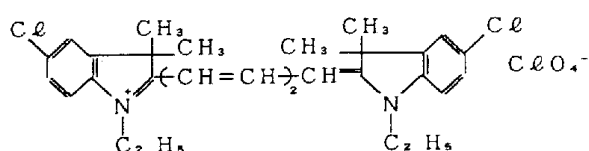
D 2 5



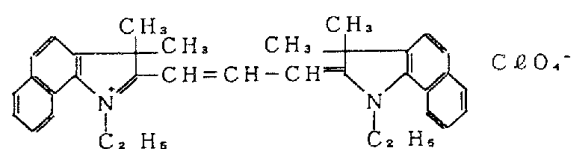
D 2 6



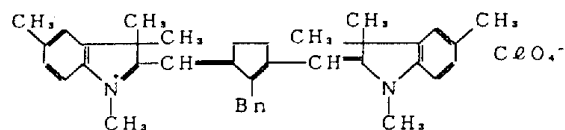
D 2 7



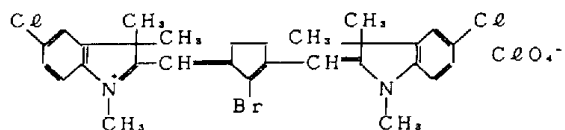
D 2 8



D 2 9



D 3 0



これら色素カチオンは、各種酸アニオンと結合してカチオン型色素を構成する。

このようなカチオン型色素とアニオン型クエンチャーとは、上記公報に記載の方法により、容易に色素カチオンとクエンチャーアニオンとの結合体として合成される。

以下に、本発明の結合体の具体例を挙げる。

なお、例えば上記クエンチャー Q 1 のアニオンを  $Q^{-1}$ 、色素 D 1 のカチオンを  $D^{+1}$  等として表わす。

C 1	$D^{+1}$	$Q^{-1}$
C 2	$D^{+2}$	$Q^{-1}$
C 3	$D^{+3}$	$Q^{-1}$
C 4	$D^{+4}$	$Q^{-1}$
C 5	$D^{+7}$	$Q^{-1}$
C 6	$D^{+8}$	$Q^{-1}$
C 7	$D^{+13}$	$Q^{-1}$
C 8	$D^{+14}$	$Q^{-1}$
C 9	$D^{+15}$	$Q^{-1}$
C 1 0	$D^{+20}$	$Q^{-1}$
C 1 1	$D^{+26}$	$Q^{-1}$
C 1 2	$D^{+3}$	$Q^{-4}$
C 1 3	$D^{+4}$	$Q^{-4}$
C 1 4	$D^{+8}$	$Q^{-4}$
C 1 5	$D^{+13}$	$Q^{-4}$
C 1 6	$D^{+14}$	$Q^{-4}$
C 1 7	$D^{+19}$	$Q^{-4}$
C 1 8	$D^{+26}$	$Q^{-4}$
C 1 9	$D^{+1}$	$Q^{-5}$
C 2 0	$D^{+2}$	$Q^{-5}$

C 2 1	$D^{+3}$	$Q^{-5}$
C 2 2	$D^{+4}$	$Q^{-5}$
C 2 3	$D^{+7}$	$Q^{-5}$
C 2 4	$D^{+8}$	$Q^{-5}$
C 2 5	$D^{+13}$	$Q^{-5}$
C 2 6	$D^{+15}$	$Q^{-5}$
C 2 7	$D^{+1}$	$Q^{-6}$
C 2 8	$D^{+4}$	$Q^{-6}$
C 2 9	$D^{+8}$	$Q^{-6}$
C 3 0	$D^{+13}$	$Q^{-6}$
C 3 1	$D^{+14}$	$Q^{-6}$
C 3 2	$D^{+15}$	$Q^{-6}$
C 3 3	$D^{+19}$	$Q^{-6}$
C 3 4	$D^{+20}$	$Q^{-6}$
C 3 5	$D^{+26}$	$Q^{-6}$

これら結合体は、単独で、上記範囲の n および k とすることができる。

そして、そのような結合体から記録層を形成してもよい。

一方、色素カチオンの記録光および再生光に

対する k は、その骨格や置換基により 0 ~ 2 程度まで種々変化している。

このため、例えば k が 0.03 ~ 0.25 のカチオン型色素を選定して結合体を形成するに際しては、その骨格や置換基に制限がある。

この結果、塗布溶媒に制限を生じたり、基板材質によっては塗工できないこともある。

また、新たに分子設計を行なう場合、設計および合成に大きな労力を必要とする。

一方、本発明者らの実験によれば、2 種以上の色素を含有する混合色素層の k は、用いる各色素単独から構成される色素層の k に応じ、その混合比にほぼ対応する値になることが判明した。

従って、本発明では、記録層 3 は 2 種以上の色素カチオンから形成された結合体を相溶して形成されてもよい。

この際、ほとんどの色素の混合系で混合比にほぼ比例した k がえられるものである。すなわち、i 種の結合体の混合分率および k をそれ

ぞれ  $C_i$  および  $k_i$  としたとき、 $k$  は、ほぼ  $\sum C_i k_i$  となる。従って、 $k$  の異なる結合体同士を混合比を制御して混合することにより、所定の  $k$  をもつ記録層を得ることができる。このため、きわめて広い範囲の色素群の中から用いる色素を選択することができる。

このことは、波長依存性の改善にも適用できる。半導体レーザーの波長は通常  $\pm 10 \text{ nm}$  の範囲にあり、市販の CD プレーヤにおいては、 $770$  から  $790 \text{ nm}$  の範囲で反射率を  $70\%$  以上に確保する必要がある。

一般に色素の  $k$  値は大きな波長依存性をもつものが多く、 $780 \text{ nm}$  では適切な値であっても、 $770$  あるいは  $790 \text{ nm}$  では大きくはずれてしまう場合が多い。このような場合には、第二の色素を用いた結合体を混合することによって、 $780 \pm 10 \text{ nm}$  の範囲で常に適切な  $n$  および  $k$  値が得られるように設定することができる。

この結果、塗布溶媒等の制約など成膜法に制

限はなくなり、また、合成が容易で安価な色素の使用や、特性の良好な色素の使用や、難溶性の色素の使用をも可能とすることができる。

記録層 3 に 2 種以上の結合体を用いる場合、用いる結合体は、 $n = 1.6 \sim 6.5$ 、 $k = 0 \sim 2$  の範囲内のものから選択すればよい。

この際、特に互いに縮合状態の異なるインドレニン環を有するか、あるいは、メチン鎖長の異なる 2 種以上のインドレニン系シアニン色素カチオンを有する 2 種以上の結合体を用いることが好ましい。

なお、 $n$  および  $k$  の測定に際しては、所定の透明基板上に記録層を例えば  $400 \sim 800 \text{ \AA}$  程度の厚さに実際の条件にて設層して、測定サンプルを作製する。次いで、基板を通しての、あるいは記録層側からの反射率を測定する。

反射率は記録再生光波長を用いて鏡面反射 ( $5^\circ$  程度) にて測定する。また、サンプルの透過率を測定する。

これらの測定値から、例えば、共立全書「光学」石黒浩三 P 168 ~ 178 に準じ、 $n$ 、 $k$  を算出すればよい。

本発明の記録層は、これら本発明の結合体の 1 種ないし 2 種以上から形成されてもよいが、この他、他の光吸収性の色素や、クエンチャーや、結合体が含有されていてもよい。

ただし、本発明の結合体は、総計で記録層の  $80 \sim 100$  重量% を占めていることが好ましい。

併用できる光吸収性の色素としては、吸収極大が  $600 \sim 900 \text{ nm}$ 、好ましくは  $600 \sim 800 \text{ nm}$ 、より好ましくは  $650 \sim 750 \text{ nm}$  であれば、他に特に制限はないが、シアニン系、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、アントラキノ系、アゾ系、トリフェニルメタン系、ビリリウムないしチアビリリウム塩系、スクワリリウム系、クロコニウム系、金属錯体色素系等の 1 種ないし 2 種以上が好ましい。

シアニン色素としては、インドレニン環、特

にベンゾインドレニン環を有するシアニン色素であることが好ましい。

併用できるクエンチャーとしては、アセチルアセトナート系、ビスジチオ- $\alpha$ -ジケトン系や上記式 [I] のビスフェニレンジチオール系などのビスジチオール系、チオカテコール系、サリチルアルデヒドオキシム系、チオビスフェノレート系等の金属錯体が好ましい。

また、窒素のラジカルカチオンを有するアミン系化合物やヒンダードアミン等のアミン系のクエンチャーも好適である。

他の結合体を併用する場合、結合体を構成する色素としては、インドレニン環を有するシアニン色素が、またクエンチャーとしてはビスフェニレンジチオール金属錯体等の金属錯体色素が好ましい。

好ましい色素、クエンチャー、結合体の詳細については特開昭 59-24692 号、同 59-55794 号、同 59-55795 号、同 59-81194 号、同 59-83695



号、同 60-18387 号、同 60-19586 号、同 60-19587 号、同 60-35054 号、同 60-36190 号、同 60-36191 号、同 60-44554 号、同 60-44555 号、同 60-44389 号、同 60-44390 号、同 60-47069 号、同 60-20991 号、同 60-71294 号、同 60-54892 号、同 60-71295 号、同 60-71296 号、同 60-73891 号、同 60-73892 号、同 60-73893 号、同 60-83892 号、同 60-85449 号、同 60-92893 号、同 60-159087 号、同 60-162691 号、同 60-203488 号、同 60-201988 号、同 60-234886 号、同 60-234892 号、同 61-16894 号、同 61-11292 号、同 61-11294 号、同 61-16891 号、同 61-8384 号、同 61-14988 号、同 61-163243 号、同 61-210539 号、特願昭 60-54013

層 4 が設層される。

反射層 4 としては、Au、AlMg 合金、AlNi 合金、Ag、Pt および Cu 等の高反射率金属を用いればよいが、これらのうちでは反射率が特に高いことから Au、AlMg 合金および AlNi 合金のいずれかを用いることが好ましい。なお、AlMg 合金中の Mg 含有率は 3～7 wt% 程度が好ましい。また、AlNi 合金中の Ni 含有率は 3～4 wt% 程度が好ましい。

反射層 4 の厚さは 500 Å 以上であることが好ましく、蒸着、スパッタ等により設層すればよい。また、厚さの上限に特に制限はないが、コスト、生産作業時間等を考慮すると、1000 Å 程度以下であることが好ましい。

これにより、媒体の未記録部の基板をとおしでの反射率は、60% 以上、特に 70% 以上がえられる。

反射層 4 上には、保護膜 5 が設層される。

号、特開昭 62-30088 号、同 62-32132 号、同 62-31792 号、CMC 出版刊「機能性色素の化学」P74～76 等に記載されている。

このような記録層 3 の厚さは、500～2000 Å とすることが好ましい。この範囲外では反射率が低下して、CD 規格の再生を行なうことが難しくなる。

記録層 3 の設層方法に特に制限はないが、本発明では、色素選択や、媒体設計や、製造上の自由度や容易さがより拡大する点で、塗布によって設層することが好ましい。

記録層 3 の塗設には、ケトン系、エステル系、エーテル系、芳香族系、ハロゲン化アルキル系、アルコール系等の各種溶媒を用いることができ、溶媒選択の自由度も大きい。塗布には、スピンコート等を用いればよい。

なお、記録層 3 は、場合によっては、蒸着膜によって形成されてもよい。

このような記録層 3 には、直接密着して反射

保護膜 5 は、例えば紫外線硬化樹脂等の各種樹脂材質から、通常は、0.1～100 μm 程度の厚さに設層すればよい。保護膜 5 は、層状であってもシート状であってもよい。

保護膜 5 は、特に放射線硬化型化合物および光重合増感剤を含有する塗膜を放射線硬化したものであることが好ましい。

そして、保護膜 5 の硬度が、25℃における鉛筆硬度 (JIS K-5400) で、H～8H、特に 2H～7H であるように構成されることが好ましい。

このように構成することにより、ジッターが格段と減少する。

また、高温・高湿あるいは温湿度変化条件下の保存においても、保護膜と反射層との剥離が生じない。

より具体的には、保護膜の硬度が H より軟らかいとジッターが増大し、8H より硬くなると塗膜がもろくなり膜形成能が低下する他、反射層との接着力が低下する。

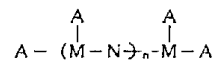
このような保護膜形成に用いる放射線硬化型化合物には、オリゴエステルアクリレートが含まれることが好ましい。

オリゴエステルアクリレートは、アクリレート基またはメタクリレート基を複数有するオリゴエステル化合物である。そして好ましいオリゴエステルアクリレートとしては、分子量 1000～10000、好ましくは 2000～7000 であって、重合度 2～10、好ましくは、3～5 のものが挙げられる。また、これらのうちアクリレート基またはメタクリレート基を 2～6 個、好ましくは 3～6 個有する多官能オリゴエステルアクリレートが好ましい。

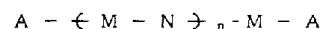
多官能オリゴエステルアクリレートとしてはアロニックス M-7100、M-5400、M-5500、M-5700、M-6250、M-6500、M-8030、M-8060、M-8100 等（東亜合成化学社製）として市販されているものを用いることができ、これらは下記式（A）、（B）で示されるものであ

る。

（A）



（B）



A：アクリレート基またはメタクリレート基、M：2 価アルコール（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 6-ヘキサングリコール、ビスフェノール A 等）残基、N：2 塩基酸（例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、コハク酸等）残基、n：1～10、好ましくは 2～5

これらのうちでは、（A）で示されるものが好ましい。

このようなオリゴエステルアクリレートは単独で使用してもよい。

また、他の放射線硬化型化合物を併用してもよい。そのような場合、オリゴエステルアクリレートは、放射線硬化型化合物中 20 wt% 以

上存在することが好ましい。

上記のオリゴエステルアクリレートには、他の放射線硬化型化合物を併用することができ、このようなものとしては、イオン化エネルギーに感応し、ラジカル重合性を示す不飽和二重結合を有するアクリル酸、メタクリル酸、あるいはそれらのエステル化合物のようなアクリル系二重結合、ジアリルフタレートのようなアリル系二重結合、マレイン酸、マレイン酸誘導体等の不飽和二重結合等の放射線照射による架橋あるいは重合する基を分子中に含有または導入したモノマー、オリゴマーおよびポリマー等を挙げることができる。これらは多官能、特に 3 官能以上であることが好ましい。

放射線硬化型モノマーとしては、分子量 2000 未満の化合物が、オリゴマーとしては分子量 2000～10000 のものが用いられる。

これらはスチレン、エチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレング

リコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、1,6-ヘキサングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサングリコールジメタクリレート等も挙げられるが、特に好ましいものとしては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（メタクリレート）、ペンタエリスリトールアクリレート（メタクリレート）、トリメチロールプロパントリアクリレート（メタクリレート）、トリメチロールプロパンジアクリレート（メタクリレート）、ウレタンエラストマー（ニッポラン 4040）のアクリル変性体、あるいはこれらのものに COOH 等の官能基が導入されたもの、フェノールエチレンオキシド付加物のアクリレート（メタクリレート）、下記一般式で示されるペンタエリスリトール縮合環にアクリル基（メタクリル基）または ε-カプロラクトン-アクリル基のついた化合物、



樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂、纖維素誘導体等を挙げることができる。

その他、放射線感応変性に用いることのできる樹脂としては、多官能ポリエステル樹脂、ポリエーテルエステル樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂および誘導体（PVPオレフィン共重合体）、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、スピロアセタール樹脂、水酸基を含有するアクリルエステルおよびメタクリルエステルを重合成分として少くとも一種含むアクリル系樹脂等も有効である。

このような放射線硬化型化合物の保護膜の膜厚は0.1～30μm、より好ましくは1～10μmである。

この膜厚が0.1μm未満になると、一様な膜を形成しにくく、湿度が高い雰囲気中での防湿効果が十分でなく、記録層の耐久性が下がる。

しかも、ジッター防止効果が低下する。

また、30μmをこえると、樹脂膜の硬化の際に伴う収縮により記録媒体の反りや保護膜中の

クラックが生じやすい。

このような塗膜は、通常、スピンナーコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピング等、種々の公知の方法を組み合わせで設層すればよい。この時の塗膜の設層条件は、塗膜組成の混合物の粘度、目的とする塗膜厚さ等を考慮して適宜決定すればよい。

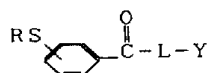
本発明において塗膜に照射する放射線としては、紫外線、電子線等が挙げられるが、紫外線が好ましい。

紫外線を用いる場合には、前述したような放射線硬化型化合物の中には、通常、光重合増感剤が加えられる。

本発明に用いる光重合増感剤としては、下記一般式（I）で表わされる化合物が好ましい。このものを、多官能オリゴエステルアクリレートと用いることにより、前記の硬度が容易に得られ、膜物性も良好となる。

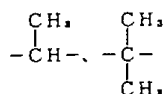
そして、接着剤層との剥離も少なくなり、耐久性、耐湿性も良好となる。

一般式（I）



上記一般式（I）において、Rは炭素数1～4の置換もしくは非置換のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を表わし、なかでもメチル基、エチル基等が好ましい。

Lは炭素数1～3の置換もしくは非置換のアルキレン基、例えば-CH<sub>2</sub>-、



等を表わし、なかでも

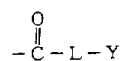


が好ましい。

Yは、複素環基、例えばモルホリノ基、2-モルホリニル基、ピペリジノ基、4-ピペリ

ジニル基、2-ピリジル基、2-キノリル基、1-ピロリジニル基、1-ピロリル基、2-チエニル基、2-フリル基等を表わし、なかでもモルホリノ基が好ましい。

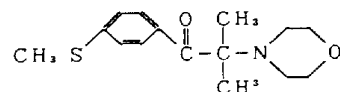
RS-は、一般式（I）中のベンゼン環の置換可能ないずれの位置でベンゼン環と結合してもよいが、



のp位であることが好ましい。

本発明において、一般式（I）で表わされる化合物のうちで、最も好ましいものは以下のものである。

化合物A



この化合物Aは、IRGACURE 907（日本チバガイギー社製）として市販されているものである。

一般式 (I) で表わされる化合物は、放射線硬化の際光重合開始剤ないし光重合増感剤として作用するものである。

このような化合物の有機保護コート層における含有量は、0.1～20 wt%、好ましくは1～10 wt%とするのがよい。

0.1 wt% 未満では光重合開始剤ないし光重合増感剤としての作用が十分ではないからであり、20 wt% をこえると残存する光重合開始剤ないし光重合増感剤が記録層に浸透し、記録層に悪影響を与えるからである。

また、光重合増感剤としては、必要に応じ前記の一般式 (I) で表わされる化合物の他に、次のような公知のものが併用できる。

例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、 $\alpha$ -メチルベンゾイン、 $\alpha$ -クロロデオキシベンゾイン等のベンゾイン系、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ビスジアルキルアミノベンゾフェノン等のケトン類、アセトラキノン、フェナントラキノン等のキノ

ン類、ベンジルジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のスルフィド類等を挙げることができる。

そして、このような光重合増感剤と放射線硬化型化合物を含有する塗膜を紫外線によって硬化させるには、公知の種々の方法に従えばよい。

たとえば、キセノン放電管、水素放電管などの紫外線電球等を用いればよい。

また、場合によっては電子線を用いることもできる。

このような保護膜5上には、さらに層状ないしシート状の樹脂製の保護層が設けられていてもよい。

反射層4上および/または記録層3・反射層4間には、さらに他のジッター防止膜が設けられてもよい。

このようなジッター防止膜としては、プラズマ重合膜または無機質薄膜があり、反射層4上に設けるとときには、それ自体保護膜として機能

させても、その上にさらに保護膜を形成してもよい。

ジッター防止膜5は、0.05  $\mu$ m 以上、特に0.1～10  $\mu$ m の厚さであることが好ましい。

膜厚が薄すぎると、ジッター防止の効果が低下し、厚すぎると、CD規格からはずれたり、コスト高となり、膜厚にみあった効果がえられない。

用いるプラズマ重合膜としては、公知のプラズマ重合膜いずれであってもよく、Cを含み、これに加え、H、O、Cl、F等のハロゲン、Si、N等の種々の元素を含むものであってよい。

これらのうちではC、Hと必要に応じSiおよびOの1種以上とを含むものが好ましい。

この際ソースガスやプラズマ重合条件等は公知のものをを用いればよい。

これらプラズマ重合膜は実質的に透明であるので、反射層の上層、下層いずれに設層しても

よい。

一方、用いる無機質膜としても種々の無機化合物であってよく、酸化物、窒化物、炭化物、ケイ化物等の1種以上を含有するものであってさらに記録層3と反射層4との間には、密着して接着層を設けてもよい。

接着層は、有機シリケート化合物、有機チタネート化合物、有機アルミネート化合物もしくは有機ジルコネート化合物の加水分解縮合物またはSi、Ti、AlもしくはZrのハロゲン化合物の加水分解縮合物を含有することが好ましい。

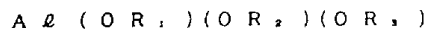
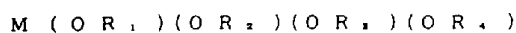
用いる有機チタネート化合物としては、公知の種々の化合物が使用可能であるが、特にアルキルチタン酸エステル、置換アルキルチタン酸エステル、アルケニルチタン酸エステルまたは置換アルケニルチタン酸エステルが好ましい。

また、有機ジルコネート化合物としては、公知の種々の化合物が使用可能であるが、特にア

ルキルジルコン酸エステル、置換アルキルジルコン酸エステル、アルケニルジルコン酸エステルまたは置換アルケニルジルコン酸エステルが好ましい。

また、有機アルミネート化合物としては、アルミニウムアルコキシド、アルミニウムキレート化合物が好ましい。

これらのうち、特に好適に使用できるのは、下記構造式をもつものである。



ここに、Mは、TiまたはZrを表わす。

また、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、それぞれ、水素原子、または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアルケニル基を表わす。

ただし、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>のうち、少なくとも2個以上は、水素原子ではなく、アルキル基またはアルケニル基であることが好ましい。

また、置換または非置換のアルキル基またはアルケニル基の炭素原子数は、2～18である

ことが好ましい。

なお、アルキル基またはアルケニル基を置換する基としては、カルボキシ基、アルキルカルボキシ基、ジ(ヒドロキシアルキル)アミノ基等の置換アミノ基、ヒドロキシ基、アルキルオキシカルボニル基などが好適である。

以下に、好ましい有機チタネート化合物の具体例を挙げる。

T 1 テトラエチルチタネート

T 2 テトラプロピルチタネート

T 3 テトライソプロピルチタネート

T 4 テトラ(n-ブチル)チタネート

T 5 テトラ(イソブチル)チタネート

T 6 テトラ(sec-ブチル)チタネート

T 7 テトラ(tert-ブチル)チタネート

T 8 テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート

T 9 テトラステアシルチタネート

T 10 ヒドロキシチタニウムステアレート

T 11 イソプロポキシチタニウムステアレート

T 12 ヒドロキシチタニウムオレエート

T 13 イソプロポキシチタニウムオレエート

T 14 ジーi-プロポキシ・ビス(アセチルアセトン)チタネート

T 15 ジーn-ブトキシ・ビス(トリエタノールアミン)チタネート

T 16 ジヒドロキシ・ビス(ラクティックアシド)チタネート

T 17 テトラオクチレングリコールチタネート

T 18 ジーi-プロポキシ・ビス(アセト酢酸エチル)チタネート

また、好ましい有機ジルコネート化合物の具体例を挙げる。

テトラ-n-プロピルジルコネート、テトラ-i-プロピルジルコネート、テトラ-n-ブチルジルコネート、テトラ-i-ブチルジル

コネート、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウム-2-エチルヘキソエート、ジルコニウムナフテン酸、ジアセテートジルコン酸など。

また、好ましい有機アルミネート化合物の具体例を挙げる。

アルミニウム-i-プロピレート、モノsec-ブトキシアルミニウムジイソオビレート、アルミニウム-sec-ブチレート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウム(エチルアセトアセテート)など。

有機シリケート化合物としては、アルキルケイ酸、特に四低級アルキル(メチル、エチル)ケイ酸が好ましい。

なお、有機チタネート化合物、有機ジルコネート化合物、有機アルミネート化合物、有機シリケート化合物は、塗布液中でオリゴマーやコロイド状縮合酸化物を形成していてもよい。

ハロゲン化物としては、ハロゲン化ケイ素、特に、四塩化ケイ素が好ましい。

このような有機シリケート化合物、有機チタネート化合物、有機アルミネート化合物、有機ジルコネート化合物あるいはハロゲン化物を用いて接着層を形成するには、これらを、水、アルコール、ヘキサン、ベンゼン等の溶媒、あるいはこれらの混合溶媒で希釈し、これを色素層上に塗布し、放置して加水分解を行ない、縮合物を得ればよい。

接着層の塗布方法に特に制限はなく、スピンコート等を用いればよい。

接着層の厚さは、10～300Å、特に20～100Åであることが好ましい。厚さがこの範囲未満であると光学的に不均一となる他、接着強度が不十分となる。また、この範囲を超えると光学特性が変化してしまい、反射率、変調度ともに大きくとることができなくなる。

このような構成の光記録媒体1に記録ないし

空隙63は、記録層3の厚さの通常10～70%程度の厚さである。

また、このような記録過程において、基板2は変形しない場合もあるが、通常、基板2のビット部6は、加熱時の圧力によって凹状にへこむことになる。基板2のへこみ量は、ビット部6の寸法が大きい程大きく、通常0～300Å程度の深さである。

また、空隙63上には、反射層4に密着して微少膜厚にて記録層3ないしその分解物等が残存することもある。

このように、ビット部6の基板2と記録層3との界面部には、実質的に基板材質を含有しない層が形成される。

本発明者らは、ビット部6の基板2と記録層3間に基板材質が含まれていないことを下記のように確認した。

まず、一定条件にて作製し、記録を行なった1枚の光記録媒体1から、いくつかのサンプル片を用意し、各サンプルから保護膜5と、反射

追記を行なうには、例えば780nmの記録光を、基板2をとおしてパルス状に照射する。

これにより、記録層3が光を吸収して発熱し、同時に基板2も加熱される。この結果、基板2と記録層3との界面近傍において、色素等の記録層材質の融解や分解が生じ、記録層3と基板2との界面に圧力が加わり、グループの底壁や側壁を変形させることがある。

この場合記録層3の融解物や分解物を含有する分解物層61が、通常グループ23の底部および境界を覆うような形状に残存する。

分解物層61の材質は、実質的に基板材質を含まない材質であり、記録層材質の分解物あるいは記録層材質の分解物と、記録層材質との混合物によって構成される。

分解物層61は、記録層3の厚さの通常30～90%程度の厚さである。

そして、通常、分解物層61上には、反射層との界面に空隙63が形成され、分解物層61と、空隙63とがビット部6に形成される。

層4とを剥離した。

次いで、基板2の表面をアルコール系の溶剤にて洗浄した。

この場合、洗浄条件は、アルコール系の溶剤中に軽く揺らす程度の弱い洗浄と、超音波をかけながら洗浄する強い洗浄との2種類とした。

そして、洗浄後の基板2の走査型トンネル顕微鏡（STM）出力画像から基板2のグループ内の厚みを求めた。

この結果、強い洗浄力を持つ超音波洗浄を行なったサンプルの場合、基板2のビット部6は、平坦ないしへこんでいた。

これに対し、弱い洗浄力にて洗浄を行なったサンプルの基板2のビット部6は盛り上がっていた。

これらの結果から、弱い洗浄力にて洗浄を行なったサンプルの盛り上がって見える部分は、色素等の記録層材質が熱を受けて分解したもの、つまり溶解度が低下した記録層材質の分

解物を含有する層であると考えられる。

実際、これら洗浄後の残存物を液体クロマトグラフィ、吸収スペクトル、FTIR、MASS等により測定した結果、弱い洗浄力の場合にはビット底には分解物の存在と、基板材質が含まれていないことが確認されている。

このように、本発明のメカニズムは、日経エレクトロニクス1989年1月23日号、No. 465、P107に開示されている提案、すなわち

「記録レーザ光を照射した際、色素層が融解ないし分解するとともに基板も軟化して、色素材料と、基板材料とが界面で混じり合い、ビット部が形成される。」

というメカニズムとは異なるものである。

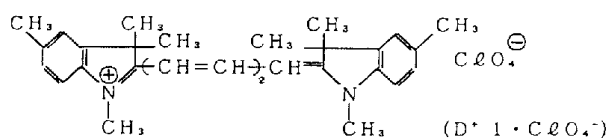
そして、その結果、ビット形状が良好となり、S/N比が向上するものである。

なお、記録光のパワーは5～9mW程度、基板回転線速度は1.2～1.4m/s程度とする。

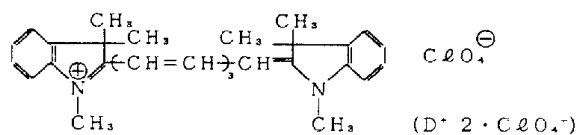
後紫外線硬化して5μm厚の保護膜とし、光記録ディスクサンプルを得た。

各サンプルの記録層に含有される色素を下記に示す。

D 1



D 2



記録層の設層は、基板を500rpmで回転させながらスピンコート塗布により行なった。塗布溶液としては、1.5wt%メタノール溶液を用いた。乾燥後の色素層の厚さは1300Åであった。

各サンプルの記録層が含有する色素およびそ

このようにしてビット部6を形成したのち、例えば780nmの再生光を、基板2をとおして照射すると、ビット部6により光の位相差を生じ、反射率が未飽和部分の60%以下、特に50%以下、さらには40%以下に低下する。

一方、未記録部では、60%以上、特に70%以上の高反射率を示しているので、CD規格による再生が可能となる。

再生光のパワーは、0.1～10mW程度とする。

### <実施例>

#### 実施例 1

連続グループを有する120mmφ、厚さ1.2mmのポリカーボネート樹脂基板上に色素を含有する記録層を設層した。この記録層上に、蒸着によりAuを1000Å厚に設層して反射層とし、さらに、オリゴエステルアクリレートを含む紫外線硬化型樹脂を塗布した

の含有量比と、記録層の屈折率(n)および消衰係数(k)とを、下記表1に示す。

nおよびkは、上記色素を含有する溶液を測定用基板上に乾燥膜厚600Åに成膜して被検記録層とし、この被検記録層のnおよびkを測定することにより求めた。なお、この測定は、「光学」(石黒浩三著、共立全書)第168～178ページの記載に準じて行なった。また、上記色素D1およびD2を含む記録層の測定に際しては、溶媒にメタノール、測定用基板にポリカーボネート基板を用いた。

表 1

サンプル No.	色素 (wt%)	n	k
1(比較)	D1(90)+D2(10)	2.4	0.10

なお、保護膜は、下記の放射線硬化型化合物および光重合増感剤を含む塗布組成物をスピン



ナーコートで設層した。

(塗布組成物)

多官能オリゴエステルアクリレート [オリゴエステルアクリレート (3官能以上) 30重量%、トリメチルプロパンアクリレート 70重量%、商品名アロニックス M-8030; 東亜合成社製]

100重量部

光重合増感剤 (前記化合物 A: 商品名 I R G A C U R E 9 0 7; 日本チバガイギー社製)

5重量部

このような塗布組成物を設層後、120 W/cmの紫外線を15 sec 照射し架橋硬化させ、硬化膜とした。

この膜の鉛筆硬度は2Hであった。

得られた各サンプルに対し、波長780 nm、7 mWのレーザーにてコンパクトディスク信号の記録を行ない、次いで市販のコンパクトディスクプレーヤで再生を行なった。

この結果、サンプル No. 1 では S/N 比が高

く、良好な再生を行なうことができた。

次いで前記のサンプル No. 1 から2枚のサンプル片を得た。

そして、保護膜と、反射層とを剥離した後、基板の表面を、メタノールを用いてそれぞれ異なる条件にて2分間洗浄した。

この場合、メタノール中にて軽く揺らす程度の弱い洗浄を行なったものをサンプル No. 1-1 とし、超音波をかけながら強い洗浄を行なったものをサンプル No. 1-2 とする。

洗浄後、基板表面に、膜厚100 ÅのAu膜をスパッタリングにて形成し、東洋テクニカ社から販売されている走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて、両サンプルの表面状態を画像化した。

サンプル No. 1-1 の STM 画像は第2図、サンプル No. 1-2 の STM 画像は第3図に示されるとおりである。

第2図および第3図から、弱い洗浄を行なっ

たサンプル No. 1-1 は、グループ内はビット部の膜厚が厚く、強い洗浄を行なったサンプル No. 1-2 は、グループ内の膜厚がほぼ一定であることが確認できる。

また、グループ内の膜厚をより正確に確認するため、グループに沿った断面における表面状態を示すグラフを作製した。サンプル No. 1-1 のグラフを第4図、サンプル No. 1-2 のグラフを第5図に示す。

グラフの縦軸は基準面からの基板厚さ方向の高さであり、横軸はグループ方向の距離である。また、図中、矢印 a はビット部、矢印 b はビット部外の位置を示す。

第4図から明らかなように弱い洗浄を行なったサンプル No. 1-1 は、記号 a で示されるようにビット部が盛り上がっている。

これに対し、第5図から明らかなように強い洗浄を行なったサンプル No. 1-2 は、記号 a で示されるようにビット部が少しへこんでいる。

これらの事からサンプル No. 1-1 の盛り上がって見える部分は、色素が熱を受けて分解したものの、つまり溶解度が低下した色素の分解物を含有する分解物層と考えられる。

そして、このビット部の記録層と、基板との界面部に形成された層を超音波にて剥離した後、分析を行なった結果、分解物が存在することおよび実質的に基板材質が含有されていないことが確認できた。

さらに、上記色素 D1、D2 を用い、下記表2に示されるような記録層を設層した。

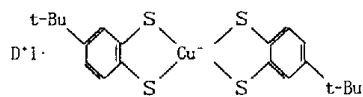
表 2

サンプル No.	色素 (wt%)	n	k
1-3 (比較)	D1 (100)	2.4	0.02
1 (比較)	D1 (90)+D2 (10)	2.4	0.10
1-4 (比較)	D2 (100)	2.3	1.35

得られた各サンプルに対し、上記と同様に、波長 780 nm、7 mW のレーザーにてコンパクトディスク信号の記録を行ない、次いで市販のコンパクトディスクプレーヤで再生を行なったところ、この結果、サンプル No. 1 では上記の通り良好な再生を行なうことができたが、その他のサンプル No. 1 - 3 では色素層の吸収が不十分であり、記録が不可能であった。また、No. 1 - 4 では反射が小さく、再生が不可能であった。

次に、サンプル No. 1 を用いて、本発明の結合体の効果を確認した。

$$C1 = k(780) = 0.03$$



(D\*1-Q-1)

表 3

サンプル No.	色素 (wt%)	n	k	反射率 (%)	耐光性 色素残存率 (%)	耐熱性	耐湿性
1 (比較)	D1(90)+D2(10)	2.4	0.10	≥70	8	Δ	Δ
2	C1(90)+C2(10)	2.2	0.09	≥70	88	Δ	○
3 (比較)	D1(81)+D2(9)+Q1(10)	2.2	0.10	≥70	65	○	×

$$C2 = k(780) = 1.25$$

$$D = 2 \cdot Q = 1$$

また、比較用にはクエンチャーは下記の Q1 を混合して用いた。

$$Q1 = k(780) = 0$$

$$Q = 1 \cdot N^+(n - C, H, \dots)$$

各サンプルの組成を下記表 3 に示す。

各サンプルにつき、上記と同様に記録再生を行なった。

この結果、本発明のサンプル No. 2、3 では、サンプル No. 1 と同様のビットが形成されていた。

また、未記録部で、70% 以上の反射率が得られ、CD 信号の 11T パルスの記録部の反射率は、未記録部の 40% 以下であり、良好な記録再生を行なうことができた。

また、各サンプルにつき 1.5 kW の Xe ランプを 15 cm の距離から基板をとおして照射し、20 時間後の色素残存率を測定して耐光性を評価した。

$$\text{色素残存率} = (100 - R) / (100 - R_0)$$

(ただし、 $R_0$  および  $R$  は、それぞれ、初期および照射後の 780 nm での反射率)

により求めた。

さらに、70℃、相対湿度 10% および 60℃、相対湿度 90% にて、それぞれ 250 時間および 500 時間保存し、保存後に再生を行

ない、耐熱性および耐湿性を評価した。

評価は下記のとおりである。

○：エラー増なし

△：エラー増多少あり

×：エラー増大

結果を表 3 に示す。

表 3 に示される結果から、本発明の結合体を用いた記録層は、所定の値の  $n$ 、 $k$  および反射率をもち、良好な記録再生特性を示すことがわかる。

また、耐光性、耐熱性、耐湿性とも、混合系に比較して、格段とすぐれた特性を示すことがわかる。

なお、本発明のサンプル No. 2 につき、M E G U R O 社製 C D ジッターメーター M J M - 6 3 1 で測定したところ、100 ns 以下であり、ジッターも少なかった。

## 実施例 2

実施例 1 において、結合体を下記のものにかえ、下記表 4 の記録層組成とした他は同様にして、サンプル No. 11 ~ 13 および比較サンプル No. 21 を作製した。

C 3 (D + 3 · Q - 1)

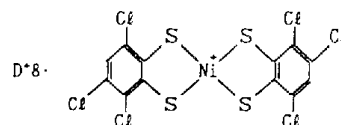
C 6 (D + 8 · Q - 1)

C 21 (D + 3 · Q - 5)

C 11 (D + 26 · Q - 1)

なお、比較サンプル No. 21 では、比較用結合体 C' 6 として、上記 C 6 のクエンチャーアニオンを下記のようにかえた C' 6 を用いた。

C' 6



結果を表 4 に示す。

表 4

サンプル No.	色素 (wt%)	n	k	反射率 (%)	耐光性 色素残存率 (%)	耐熱性	耐湿性
11	C3(100)	2.7	0.11	≥70	91	○	○
12	C6(100)	2.8	0.12	≥70	90	○	○
13	C21(60)+C11(40)	2.4	0.06	≥70	89	○	○
21(比較)	C'6(100)	2.9	1.8	<60	91	○	○

この結果、サンプル No. 11 ~ 13 は、上記と全く同様のビットが形成されており、ジッターのない良好な記録再生を行なうことができた。

これに対し、サンプル No. 21 では、反射率が 60 % 未満となり、再生を行なうことができなかった。

## < 発明の効果 >

本発明によれば、高反射率で、しかもビット部での大きな反射率低下を示すので、C D 規格による再生を行なうことのできる良好な光記録が可能となる。

そして、ビット形状が良好で、しかも高い S / N 比が得られ、良好な記録・再生を行なうことができる光記録媒体が実現する。

この際、耐光性もきわめて高く、再生劣化も少ない。

そして、耐熱性、耐湿ないし耐水性も高い。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の光記録媒体を示す部分断面図である。

第2図および第3図は、それぞれ、本発明の光記録媒体の記録層を洗浄除去した後の基板表面の走査型トンネル顕微鏡の出力画像の写真である。

第4図および第5図は、それぞれ本発明の光記録媒体の基板表面のグループに沿った断面における表面状態が示されるグラフである。

## 符号の説明

- 1 … 光記録媒体
- 2 … 基板
- 21 … ランド部
- 23 … グループ
- 3 … 記録層
- 4 … 反射層
- 5 … 保護膜
- 6 … ビット部
- 61 … 分解物層
- 63 … 空隙

出願人 ティーディーケイ株式会社  
代理人 弁理士 石井 陽一  
同 弁理士 増田 達哉

FIG. 1

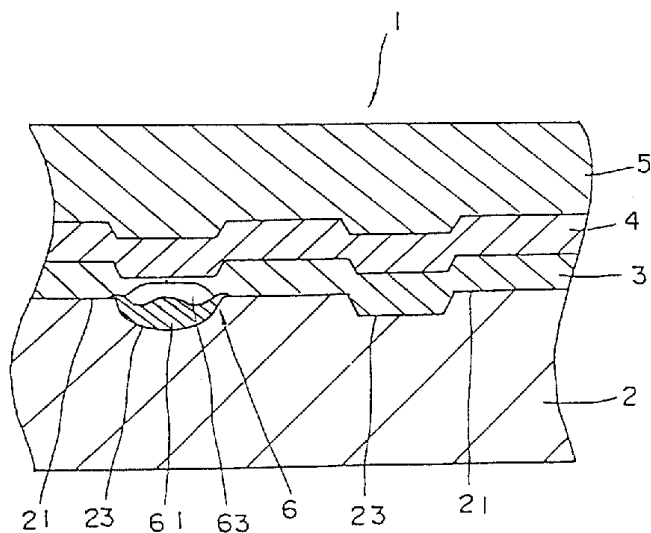


FIG. 2

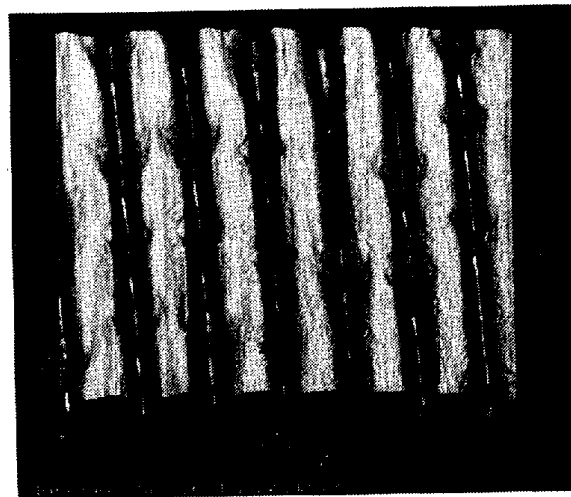


FIG. 3

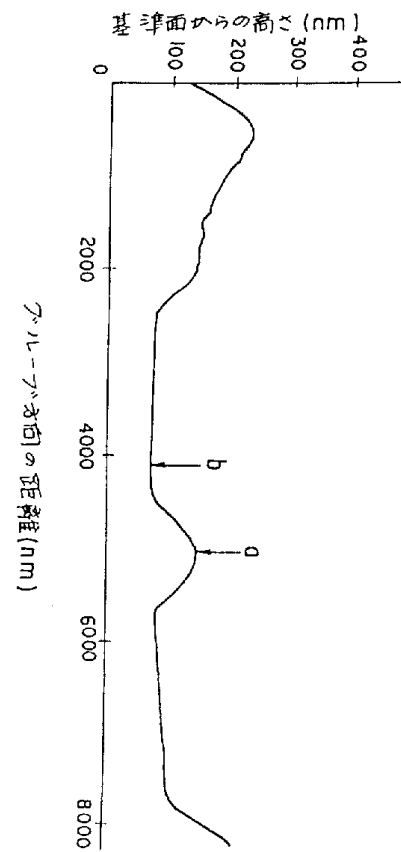
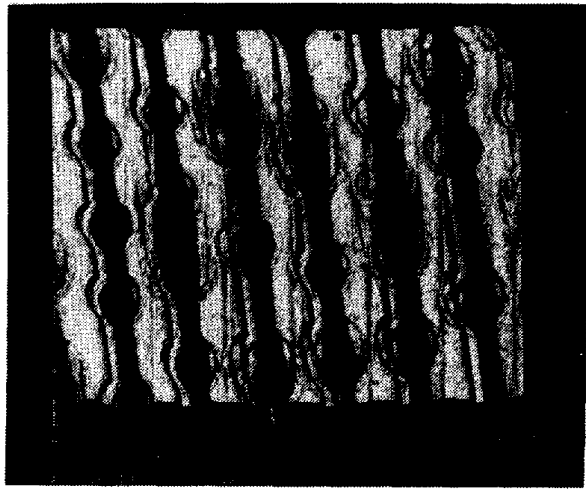
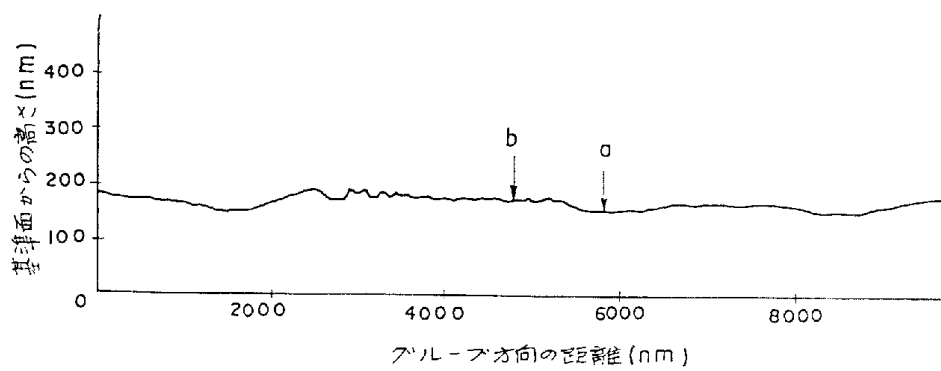


FIG. 4

FIG. 5



**PAT-NO:** JP404025493A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 04025493 A  
**TITLE:** OPTICAL RECORDING MEDIUM  
**PUBN-DATE:** January 29, 1992

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
-------------	----------------

NANBA, NORIYOSHI

INOUE, TETSUJI

KITAGAWA, SUMIKO

SHINKAI, MASAHIRO

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
-------------	----------------

TDK CORP N/A

**APPL-NO:** JP02131010  
**APPL-DATE:** May 21, 1990

**INT-CL (IPC):** B41M005/26 , G11B007/24

**ABSTRACT:**

PURPOSE: To permit a satisfactory recording and regeneration to be performed and obtain a contact type optical recording medium having sufficient light resistance, heat resistance and water resistance by incorporating an ionic bond of the cation of cyanine coloring matter and the anion of

a copper complex of bisphenylenedithiol in a recording layer.

CONSTITUTION: In an optical recording medium 1 having a coloring matter- containing recording layer 3 on a base plate 2, a reflection layer 4 formed thereon and a pit part formed by irradiating the recording layer with recording light to perform a regenerative function with regenerating light, the recording layer 3 contains an ionic bond of the cation of cyanine coloring matter and the anion of a copper complex of bisphenylenedithiol. At the time of application of the regenerating light from the base plate side, the reflection factor of an unrecorded part is at least 60%, the reflection factor of a recorded part is at most 60% of that of the unrecorded part, the attenuation coefficient  $k$  of the recording layer in the wavelength of the recording and regenerating light is 0.03-0.25, the refractive index  $n$  of the recording layer in the wavelength of the recording and regenerating light is 1.8-4.0 and the wavelength of the recording and regenerating light is 600-900nm.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio